

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85109129.8

22 Anmeldetag: 22.07.85

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 09 J 3/00**  
**C 09 J 7/00, D 06 N 3/00**  
**A 43 B 23/08**

30 Priorität: 03.12.84 US 677296  
04.03.85 US 708059

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.06.86 Patentblatt 86/24

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Giulini Chemie GmbH  
Giulinistrasse 2 Postfach 123  
D-6700 Ludwigshafen/Rhein(DE)

72 Erfinder: Brehmer, Harald, Dipl.-Ing.  
Rottstrasse 15b  
D-6701 Neuhofen(DE)

72 Erfinder: Wilding, Emil  
Sudetenstrasse 1  
D-6701 Birkenheide(DE)

74 Vertreter: Benatzky, Erika, Dr.  
Giulinistrasse 2 Postfach 150480  
D-6700 Ludwigshafen/Rh.(DE)

54 **Neues Versteifungsmaterial mit Schmelzklebereigenschaften.**

57 Durch Aufschmelzen eines Füllstoff enthaltenden Bindemittels hergestelltes Versteifungsmaterial, bei dem das Bindemittelgemenge aus 30 bis 80 Gew.% Füllstoff und 70 bis 20 Gew.% Bindemittel besteht, wobei die Füllstoffteilchen ganz oder mindestens auf ihrer Oberfläche aus Kunststoff aufgebaut sind und in einer Korngrößenverteilung von 50 bis 500µm, insbesondere 100 bis 400µm, vorliegen, und das Bindemittel im Temperaturbereich von etwa 50 – 80°C thermoplastisch verformbar ist und Schmelzklebereigenschaften aufweist.

EP 0 183 912 A1

# Neues Versteifungsmaterial mit Schmelzklebereigenschaften

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neues Versteifungsmaterial mit Schmelzklebereigenschaften, insbesondere für Schuhteile, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

- 5 Thermoplastische Versteifungsmaterialien sind bekannt, sie werden in der Schuhindustrie schon seit langem eingesetzt. Zweckmäßigerweise werden sie in Bahnform hergestellt und in daraus hergestellten Zuschnitten zum Versteifen des Fersenbereiches, gegen-
- 10 benenfalls auch Spitzenbereiches, verwendet. Unter Hitzeeinwirkung sind die Zuschnitte verformbar, wobei das Versteifungsmaterial so beschaffen sein soll, daß nach der Verformung und Abkühlung sowohl eine gute Formhaltung als auch eine gute Flexibilität
- 15 tät des Formlings gewährleistet ist.

Die Versteifungsmaterialien können weiterhin ein- oder beidseitig mit thermoplastischen Klebstoffen beschichtet sein, so daß sie während bzw. nach der Verformung auch mit dem Schaft und/oder Futter-

20 material im Schuh verklebbar sind.

Die thermoplastischen Versteifungsmaterialien können bekanntlich auf verschiedene Weise hergestellt werden, z.B. durch Aufstreichen der Beschichtungsmaterialien als Dispersion, Lösung oder Schmelze auf textile Ge-

25 webe, Gewirke, Vliese oder Gewirre. Auch durch Aufkaschieren von Folien auf Gewebeunterlagen können Versteifungsbahnen erzeugt werden, neuerdings auch

1 durch Extrusion von geeignetem thermoplastischen  
Material.

5 In der DE-PS 26 21 195 sind nun Versteifungs-  
materialien beschrieben, die durch Aufschmelzen von  
pulverförmigen Mischungen aus Kunststoff (Binde-  
mittel) und Füllstoff auf textile Gewebe oder Vliese  
hergestellt werden. Für die Herstellung ist wesent-  
lich, daß die pulverförmigen Füllstoffe in einer  
10 Korngrößenverteilung vorliegen, die mit der Korn-  
größenverteilung des Kunststoffpulvers vergleich-  
bar ist, wobei die Korngrößenverteilung jeweils  
zwischen 50 und 500 µm, vorzugsweise zwischen 100  
und 400 µm liegt. Bei Einhaltung dieser Parameter  
15 kann der Füllstoff in einer Menge bis zu 100 Vol%,  
bezogen auf das Volumen des Kunststoffpulvers, ein-  
gesetzt werden, ohne daß das Zusammenschmelzen der  
Kunststoffteilchen erschwert oder verhindert wird.

Versteifungsmaterialien nach der DE-PS 26 21 195  
sind zwar im Temperaturbereich von 50 bis 80 °C  
20 verformbar, ohne zusätzliche Maßnahmen jedoch mit  
dem Schaft oder Futtermaterial nicht verklebbar.  
Sie müssen zum Verkleben erst noch mit einer Kleb-  
schicht versehen werden, beispielsweise mit einem  
Heißschmelzkleber auf einer oder beiden Seiten, was  
25 heute als nachteilig angesehen wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein

Versteifungsmaterial zu finden, das im Verarbeitungsbereich, der in der Schuhindustrie bei etwa 50 - 80 °C liegt, sowohl verformbar als auch unmitttelbar verklebbar ist.

- 5 Überraschenderweise kann die gestellte Aufgabe mit einem Versteifungsmaterial gelöst werden, das aus 30 bis 80 Gew.% Füllstoff und 70 bis 20 Gew.% Bindemittel, besteht, wobei die Füllstoffteilchen ganz oder mindestens auf ihrer Oberfläche aus  
10 Kunststoff aufgebaut sind und in einer Korngrößenverteilung von 50 bis 500 µm, insbesondere 100 bis 400 µm, vorliegen, und das Bindemittel im Temperaturbereich von etwa 50 - 80 °C thermoplastisch verformbar ist und Schmelzklebereigenschaften auf-  
15 weist. Nach einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung beträgt der Füllstoffanteil in der Mischung 40 bis 60 Gewichtsprozent und der Bindemittelanteil 60 bis 40 Gew.%.

- 20 Als Bindemittel werden ausschließlich solche eingesetzt, die im Temperaturbereich von etwa 50 - 80 °C sowohl thermisch verformbar als auch Schmelzkleber sind. Derartige Bindemittel sind auf dem Markt, jedoch werden sie als Versteifungsmaterialien in der Schuhindustrie bis heute nicht eingesetzt. Ge-  
25 nannt werden an dieser Stelle vor allem Polymerisate und Copolymerisate aus cyclischen Estern sowie Mischungen dieser Polymerisate. Polymerisate aus cyclischen Estern sind u.a. beschrieben in der US-PS 37 78 251 und der CA-PS 1 027 838. In beiden  
30 Patentschriften werden sie ein- oder beidseitig als

Klebfilme auf üblichen Versteifungsmaterialien eingesetzt, zum Beispiel auf solchen aus Styrol - Butadien - Copolymerisaten und auf Copolymerisate aus Vinylchlorid und einem alpha-Olefin, wobei sie mit Viskositätsverbesserern, Füllstoffen und anderen Zusätzen modifiziert sein können.

Die Verformungstemperatur der erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittel liegt ebenfalls im Temperaturbereich von 50 - 80 °C. Bei Poly-epsilon-Caprolacton liegt sie z.B. bei 60 °C.

Als Bindemittel eignen sich weiterhin elastomere Polyurethane sowie modifizierte Polyolefine, z.B. Polyethylenvinylacetat. Auch sind Ionomere als Bindemittel einsetzbar.

Das Bindemittel, das sowohl die Verklebung der Füllstoffteilchen bei der Herstellung des Versteifungsmaterials als auch die spätere Verklebung mit den Schuhteilen bewirkt, ist vorzugsweise Poly-epsilon-Caprolacton, das sowohl in Pulverform als auch in granulierter Form eingesetzt werden kann. Wird es in Pulverform eingesetzt, dann mit einer Korngrößenverteilung zwischen 50 und 500 µm, insbesondere zwischen 100 und 400 µm, also in einer mit der Korngrößenverteilung des Füllstoffpulvers vergleichbaren Verteilung.

Die Füllstoffteilchen bestehen in dem neuen Versteifungsmaterial aus Kunststoff, insbesondere aus Kunststoffabfällen. Besonders geeignet sind z.B. Hart-PVC-Teilchen und Copolymerisate aus Vinyl-

chlorid und einem alpha-Olefin oder aus Styrol und Butadien bzw. aus Acrylnitril, Butadien und Styrol.

5 Zusammenfassend kann an dieser Stelle gesagt werden, daß die erfindungsgemäß als Füllstoffe eingesetzten Kunststoffe im wesentlichen solche sind, die sich aufgrund ihrer Schmelzeigenschaften allein nicht oder nur sehr schwer nach Verfahren der Pulvertechnik zu flächenhaften Gebilden verarbeiten lassen.

10 Auch können die üblichen anorganischen Füllstoffe eingesetzt werden, wenn sie mit einer Kunststoffschicht gemäß vorstehender Definition überzogen sind. Derartige anorganische oder organische Füllstoffe können z.B. sein: Kreide, Kaolin, Quarzmehl, Holz- und Korkmehl.

15 Das neue Versteifungsmaterial kann nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, z.B. nach einem Verfahren der Pulvertechnik, im Gießverfahren, Siebdruckverfahren, Preß-, und Preßspritzverfahren oder Extrusionsverfahren. Auch kann die Pulvermischung  
20 auf ein Trägermaterial ein- oder beiseitig aufgeschmolzen werden, z.B. auf textile Gewebe, Vliese und Gewirre oder auf Schuhteile. Eine Verklebung mit dem Trägermaterial bei der Extrusion kann ebenfalls durchgeführt werden.

25 Das Pulvergemisch kann nach jedem bekanntem Verfahren erhitzt werden, z.B. Strahlungswärme, Infrarot- oder Hochfrequenzheizung, Mikrowellenheizung oder induktive Heizung.

30 Ein unabdingbares Merkmal der vorliegenden Erfindung ist, daß sich die Füllstoffteilchen während des

Schmelzvorganges im Bindemittel nicht lösen, sondern wie anorganische Füllstoffe erhalten bleiben. Nur so können die günstigen Eigenschaften des Bindemittels gewahrt bleiben. Außerdem muß das Bindemittel auf dem Füllstoff fest haften. Ein geringfügiges Anlösen der Füllstoffteilchen bzw. Erweichen der Füllstoffteilchen in der Schmelze wird sich jedoch nicht in jedem Fall vermeiden lassen.

Der Vorteil des neuen Versteifungsmaterials wird vor allem darin gesehen, daß es an jeder beliebigen Schnittfläche verklebbar ist, da es aus einer Vielzahl von Teilchen besteht, die mit Schmelzkleber umhüllt sind, so daß jedes Teilchen ein Versteifungsmaterial mit Schmelzklebereigenschaften ist. Der Verarbeitungsprozeß wird dadurch wesentlich vereinfacht, z.B. braucht ein mechanisch ausgedünntes (geschärftes) Versteifungsmaterial nicht mehr nachträglich mit Kleber versehen werden.

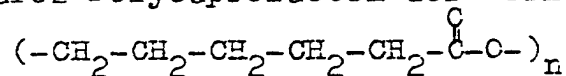
Art, Form und Menge der Füllstoffteilchen können die Eigenschaften des Endproduktes stark beeinflussen, vor allem seine Steifigkeit und sein Viskositätsverhalten bei Erwärmung. Durch die zugesetzten Füllstoffteilchen können Viskosität und Steifigkeit des Endproduktes stark erhöht werden, so daß ein Fließen des Bindemittels bei der thermoplastischen Verformung mit Sicherheit vermieden wird. Die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes werden aber nicht nur durch die Füllstoffmenge stark beeinflußt, sondern auch durch die Gestalt der Teilchen. So hat sich z.B. gezeigt, daß plättchenförmige Teilchen besonders viskositätssteigernd wirksam sind.

Anhand der nachstehenden Beispiele soll der Gegen-

stand der Erfindung nun näher beschrieben werden:

Beispiel 1

- 5 Folienabfälle aus schlagfest modifiziertem Hart-PVC werden auf einer geeigneten Zerkleinerungsanlage so vermahlen und fraktioniert, daß die Kantenlängen der Teilchen zwischen 100 und 400 µm liegen. Hochmolekulares Polycaprolacton der Formel



- 10 und einem Molekulargewicht von 40.000, das unter der Bezeichnung PCL 700 von der Firma Union Carbide geliefert wird, wird ebenfalls auf eine Teilchengröße von 100 bis 400 µm gemahlen.

- 15 500 GT PCL 700 werden dann mit 500 GT Hart-PVC-Pulver auf einem geeigneten Pulvermischer vermischt. Auf einer Walzenstreichmaschine wird dann ein 60 g/m<sup>2</sup> schweres Baumwollgewebe mit einer Leinwandbindung (1:1) mit 700 g/m<sup>2</sup> Pulvergemisch beschichtet. Die anschließende Erhitzung erfolgt in einem
- 20 Infrarotfeld, und zwar wird die Pulvermischung auf etwa 150 °C erhitzt. Die Warenbahn bleibt so lange im Infrarot-Streckenkanal, bis das PCL 700 vollständig aufgeschmolzen ist. Im plastischen Zustand wird die Warenbahn durch einen kalten Glättekalender
- 25 geführt und nach der Abkühlung auf eine Rolle aufgewickelt.

Beispiel 2

Regenerat-Granulat aus Acrylnitril-Butadien-Styrol-



Copolymerisat (Novodur KL 1-5202 der Bayer AG) wird auf einer Mahlanlage auf eine Korngrößenverteilung zwischen 100 und 500  $\mu\text{m}$  (0,1 - 0,5 mm) gemahlen. Dieses Pulver wird wie im Beispiel 1 mit  
5 gemahlenem PCL 700 gemischt, jedoch werden anstelle von 50 Gew.% 60 Gewichtsprozent PCL 700 eingesetzt.

Mit dem Gemisch wird eine negative Silikonform gefüllt, die zur Herstellung von Fersenversteifungen in Schuhen vorgesehen ist. Die Silikonform ist so  
10 beschaffen, daß Fersenversteifungen gebildet werden, die an den seitlichen und oberen Rändern auf nahezu 0,01 mm ausgedünnt sind.

Die mit Pulver gefüllte Form wird unter Druck mit Hilfe eines Hochfrequenzgenerators (40.000 MHz/40  
15 kW/h) während 20 Sek. erhitzt und anschließend 20 Sek. abgekühlt. Die gebrauchsfertige Schuhversteifung wird nach Abkühlung der Silikonform entnommen.

#### Beispiel 3

20 Auf einer Extruderanlage wurde das Pulvergemisch aus Beispiel 1 derart plastifiziert, daß nur das PCL 700 flüssig war. Bei Austritt aus der Breitschlitzdüse lag die Temperatur der Schmelze bei etwa 100 °C. Die Dicke der Folie betrug 0,9 mm.  
25 Nach Abkühlung wurde die Folie auf eine Rolle aufgewickelt.

#### Beispiel 4

Auf einer kontinuierlich arbeitenden Knetmaschine,

5 welche für die Zugabe mehrerer Komponenten in  
unterschiedlichen Verfahrensstufen geeignet ist,  
wurde PCL 700 in der Anlieferungsform (Granulat)  
als erste Komponente eingegeben. Nach Aufheizung  
schmolz das PCL bei 140 °C. Die Schmelze wurde kurz  
vor dem Extrusionswerkzeug in der letzten Knetzone  
schonend mit 40 Gew.% gemahlenem Acrylnitril-Buta-  
dien-Styrol-Copolymerisat versetzt, ohne daß eine  
10 Auflösung oder Zerkleinerung des Füllstoffes statt-  
fand. Die Korngrößenverteilung des Füllstoffes lag  
zwischen 100 und 500 µm (0,1 bis 0,5 mm). Die  
Schmelze wird dann wie im Beispiel 3 extrudiert und  
auf eine Rolle aufgewickelt.

#### Beispiel 5

15 Wie im Beispiel 4 wird ein Gemisch aus PCL 700 und  
Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat hergestellt,  
jedoch wird die Schmelze portionsweise abgestochen  
und im noch verformbaren Zustand in eine gekühlte  
Form oder mehrere Formen gedrückt. Zum Schluß wird  
20 der Formling herausgenommen.

#### Beispiel 6

Ein Schmelzkleber, bestehend aus 65 Gew.% PCL 700,  
21 Gew.% Phenolharz (SP-560, hergestellt von  
Schenectady Chemical Inc.) mit einem Schmelzpunkt  
25 von 150 °C und einer Dichte von 1,10 bei 25 °C,  
10 Gew.% EVA und 4 Gew.% mikrokristallinem Wachs,  
wird auf einer Mahlanlage vermahlen, und zwar auf  
eine Teilchengröße von 100 bis 400 µm. Anschließend  
werden 500 GT des Schmelzklebers (Bindemittel) und  
30 500 GT Hart-PVC-Pulver mit einer Teilchengröße von  
100 bis 400 µm auf einem Pulvermischer vermischt.  
Die Pulvermischung wird wie im Beispiel 1 auf einer  
Walzenstreichmaschine weiter verarbeitet.

# Beispiel 7

Regeneriertes, granuliertes Copolymerisat, bestehend aus Acrylnitril, Butadien und Styrol (Novodur KL 1-5202, hergestellt von Bayer AG) wird  
5 auf einer Mahlanlage auf eine Korngrößenverteilung zwischen 100 und 500 µm vermahlen. Das Pulver wird wie im Beispiel 1 mit gemahlenem PCL 700 gemischt, jedoch werden anstelle von 50 Gew.% 60 Gew.% PCL 700 eingesetzt.

10 Eine Silikonform, die zur Herstellung von Fersenversteifungen in Schuhen vorgesehen ist, wird mit dem Pulvergemisch gefüllt, und zwar im Siebdruckverfahren. Die Silikonform ist so beschaffen, daß Versteifungen gebildet werden, die an den seit-  
15 lichen und oberen Rändern auf nahezu 0,01 mm ausgedünnt sind.

Die mit Pulver gefüllte Form wird mit Hilfe eines Hochfrequenzgenerators (40.000 MHz/40KW/h) er-  
20 hitzt und anschließend abgekühlt. Die gebrauchsfertige Schuhversteifung wird nach Abkühlung der Silikonform entnommen.

# P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1 1. Durch Aufschmelzen des Bindemittels, das Füllstoff und ggf. weitere Zusätze enthält, hergestelltes Versteifungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelgemenge  
5 aus 30 bis 80 Gewichtsprozent Füllstoff und 70 bis 20 Gewichtsprozent Bindemittel besteht, wobei die Füllstoffteilchen ganz oder mindestens auf ihrer Oberfläche aus Kunststoff aufgebaut sind und in einer Korngrößenverteilung  
10 von 50 bis 500 µm, insbesondere 100 bis 400 µm, vorliegen, und das Bindemittel im Temperaturbereich von etwa 50 - 80 °C thermoplastisch verformbar ist und Schmelzklebereigenschaften aufweist.
- 15 2. Versteifungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polymerisat aus einem cyclischen Ester oder ein Copolymerisat dieses Esters ist.
- 20 3. Versteifungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Poly-epsilon-Caprolacton ist.
4. Versteifungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein elastomeres Polyurethan ist.
- 25 5. Versteifungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein modifiziertes Polyolefin, insbesondere Poly-

ethylenvinylacetat ist.

6. Versteifungsmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff Hart-PVC ist.
- 5 7. Versteifungsmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff ein Copolymerisat aus Acrylnitril, Butadien und Styrol ist.
8. Versteifungsmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff ein Copolymerisat aus Vinylchlorid und einem alpha-Olefin ist.
- 10 9. Versteifungsmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoffanteil 40 - 60 Gew.% und der Bindemittelanteil 60 - 40 Gew.% beträgt.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung eines Versteifungsmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 9 durch Extrusion eines geschmolzenen, Füllstoffe und ggf. weitere Zusätze enthaltendes Bindemittels, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bindemittel, das im Temperaturbereich von 50 bis 80 °C thermoplastisch verformbar ist und Schmelzklebereigenschaften aufweist, im Extruder geschmolzen, mit 30 bis 80 Gew.% Füllstoff, vermischt und dann zu einer Folie extrudiert und abgekühlt wird, wobei die Füllstoffteilchen ganz oder mindestens auf ihrer Oberfläche aus
- 20
- 25

- 1 Kunststoff bestehen und in einer Korngrößen-  
verteilung von 50 bis 500  $\mu\text{m}$ , insbesondere 100  
bis 400  $\mu\text{m}$ , vorliegen und sich im geschmolzenen  
Bindemittel nicht auflösen.
11. Verfahren zur Herstellung eines Versteifungs-  
5 materiales nach den Ansprüchen 1 bis 9, durch  
Aufbringung einer pulverförmigen Mischung,  
bestehend aus Bindemittel, Füllstoff und ggf.  
aus weiteren Zusätzen wie Farbpigmente und  
anderen Hilfsstoffe, auf ein textiles Gewebe,  
10 Gewirke, Vlies oder Gewirr als Trägermaterial  
und Schmelzen des Bindemittels sowie Glätten des  
beschichteten Trägermaterials vor dem Erkalten,  
dadurch gekennzeichnet, daß auf das Träger-  
material eine pulverförmige Mischung aufge-  
15 bracht wird, die aus 30 bis 80 Gew.% Füllstoff  
und 70 bis 20 Gew.% Bindemittel besteht, wobei  
die Füllstoffteilchen ganz oder mindestens auf  
ihrer Oberfläche aus Kunststoff bestehen und  
in einer mit der Korngrößenverteilung des Aus-  
20 gangsbindemittels vergleichbaren Korngrößenver-  
teilung von 50 bis 500  $\mu\text{m}$ , insbesondere 200  
bis 400  $\mu\text{m}$ , vorliegen und sich im geschmolzenen  
Bindemittel nicht auflösen und das Bindemittel  
im Temperaturbereich von etwa 50 bis 80 °C  
15 thermoplastisch verformbar ist und Schmelz-  
klebereigenschaften aufweist.
12. Verfahren zur Herstellung eines Versteifungs-  
materials nach den Ansprüchen 1 bis 9 durch

- 1 Gießen eines geschmolzenen, Füllstoffe und  
ggf. weitere Zusätze enthaltenden Bindemittels  
in Formen und Abkühlung vor Herausnahme des  
Formlings, dadurch gekennzeichnet, daß ein  
5 Bindemittel, das im Temperaturbereich von  
50 bis 80 °C thermoplastisch verformbar ist  
und Schmelzklebereigenschaften aufweist, ge-  
schmolzen, mit 30 bis 80 Gew.% Füllstoff ver-  
mischt und dann in die Form gegossen und der  
10 Formling unter Druck gebildet wird, wobei die  
Füllstoffteilchen ganz oder mindestens auf  
ihrer Oberfläche aus Kunststoff bestehen und  
in einer Korngrößenverteilung von 50 bis 500  
µm, insbesondere 100 bis 400 µm, vorliegen  
15 und sich im geschmolzenen Bindemittel nicht  
auflösen.
13. Verfahren zur Herstellung eines Versteifungs-  
materials nach den Ansprüchen 1 bis 9 durch  
Gießen eines geschmolzenen, Füllstoffe und  
20 ggf. weitere Zusätze enthaltenden Bindemittels  
in Formen und Abkühlung vor Herausnahme des  
Formlings, dadurch gekennzeichnet, daß das  
Bindemittel einer pulverförmigen Mischung,  
bestehend aus 30 bis 80 Gew.% Füllstoff und  
25 70 bis 20 Gew.% Bindemittel, geschmolzen und  
dann in die Form gegossen wird, wobei die  
Füllstoffteilchen ganz oder mindestens auf  
ihrer Oberfläche aus Kunststoff bestehen und  
in einer Korngrößenverteilung von 50 bis  
30 500 µm, insbesondere 100 bis 400 µm, vorliegen  
und sich im geschmolzenen Bindemittel nicht

- 1 auflösen und das Bindemittel im Temperaturbereich von 50 bis 80 °C thermoplastisch verformbar ist und Schmelzklebereigenschaften aufweist.
- 5 14. Verfahren zur Herstellung eines Versteifungsmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 9 durch Eingabe eines pulverförmigen Gemisches, bestehend aus Bindemittel, Füllstoffen und ggf. weiteren Zusätzen, in eine Form, Schmelzen  
10 des Gemisches durch Erhitzen in der Form und Abkühlung vor Herausnahme des Formlings, dadurch gekennzeichnet, daß ein pulverförmiges Gemisch in die Form gegeben wird, das aus  
15 30 bis 80 Gew.% Füllstoff und 70 bis 20 Gew.% Bindemittel besteht, wobei die Füllstoffteilchen ganz oder mindestens auf ihrer Oberfläche aus Kunststoff bestehen und in einer mit der Korngrößenverteilung des Ausgangsbindemittels vergleichbaren Korngrößenverteilung von 50 bis 500 µm, insbesondere 200  
20 bis 400 µm, vorliegen und sich im geschmolzenen Bindemittel nicht auflösen und das Bindemittel im Temperaturbereich von etwa 50 bis 80 °C thermoplastisch verformbar ist  
25 und Schmelzklebereigenschaften aufweist.
15. Verfahren zur Herstellung eines Versteifungsmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 9 durch Verarbeitung eines pulverförmigen Gemisches, bestehend aus Bindemittel, Füllstoffen und ggf.  
30 weiteren Zusätzen, im Siebdruckverfahren, Schmelzen des Gemisches durch Erhitzen und



- 1 anschließende Abkühlung, dadurch gekennzeichnet,  
daß ein pulverförmiges Gemisch im Siebdruck ver-  
arbeitet wird, das aus 30 bis 80 Gew.% Füll-  
stoff und 70 bis 20 Gew.% Bindemittel besteht,  
5 wobei die Füllstoffteilchen ganz oder mindestens  
auf ihrer Oberfläche aus Kunststoff bestehen  
und in einer mit der Korngrößenverteilung des  
Ausgangsbindermittels vergleichbaren Korn-  
größenverteilung von 50 bis 500  $\mu\text{m}$ , insbe-  
10 sondere 200 bis 400  $\mu\text{m}$  vorliegen, und sich im  
geschmolzenen Bindemittel nicht auflösen und  
das Bindemittel im Temperaturbereich von etwa  
50 bis 80 °C thermoplastisch verformbar ist  
und Schmelzklebereigenschaften aufweist.
- 15 16. Verfahren zur Herstellung eines Versteifungs-  
materials nach den Ansprüchen 10 bis 15, da-  
durch gekennzeichnet, daß als weitere Zusätze  
in der Bindemittel und Füllstoffe enthaltenden  
Mischung Farbstoffe, Antistatika, und andere  
20 bekannte Stoffe eingesetzt werden.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0183912

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 9129

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A,D	DE-A-2 621 195 (GEBRÜDER GIULINI) * Ansprüche 1-4; Seite 6, dritter Absatz *	1,5,9	C 09 J 3/00 C 09 J 7/00 D 06 N 3/00 A 43 B 23/08
A,D	US-A-3 778 251 (BIXBY BOX TOE) * Zusammenfassung *	1	
A	US-A-4 049 483 (H.A. LODER)		
A	FR-A-2 223 995 (SUCHET-ALFORT)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 J D 06 N A 43 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18-03-1986	
		Prüfer GIRARD Y.A.	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht wurde D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

[54] SHOE STIFFENER MATERIALS

[75] Inventor: Blair D. Trask, Haverhill, Mass.

[73] Assignee: Bixby Box Toe Co., Inc., Haverhill, Mass.

[22] Filed: Mar. 17, 1971

[21] Appl. No.: 125,055

[52] U.S. Cl. .... 117/68, 12/146 D, 36/68, 117/68.5, 117/76 A, 117/76 FB, 117/76 T, 117/122 H, 156/245, 161/82

[51] Int. Cl. .... B32b 27/12, A43d 31/00

[58] Field of Search ..... 117/76 T, 76 A, 122 H, 117/68.5, 161 K, 68; 260/78.3 R

[56] References Cited

UNITED STATES PATENTS

2,840,492	6/1958	Emerson	117/140 A
2,611,726	9/1952	Harrison	117/76 T
2,962,524	11/1960	Hostettler et al.	260/78.3 R
3,477,998	11/1969	Nakahara et al.	260/78.3 R
3,627,567	12/1971	Tensho	117/76 T
2,917,410	12/1959	Vitalis	260/78.3 R X

FOREIGN PATENTS OR APPLICATIONS

977,230 12/1964 Great Britain ..... 260/78.3

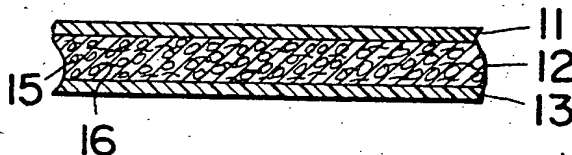
Primary Examiner—Ralph Husack

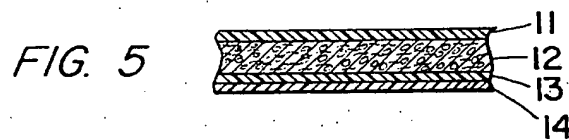
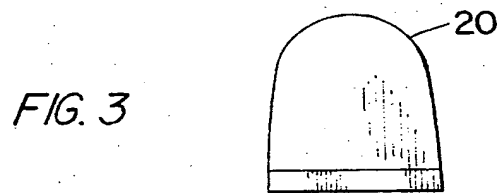
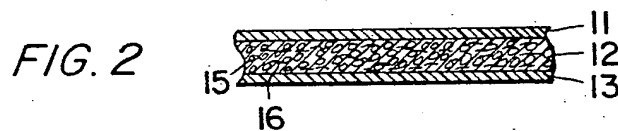
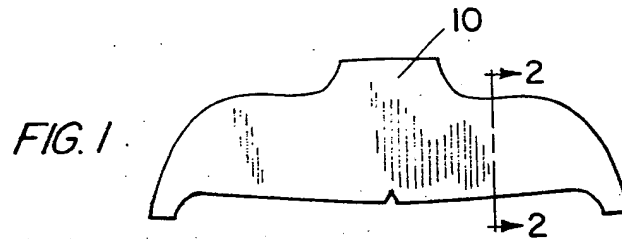
Attorney—Wolf, Greenfield & Sacks

[57] ABSTRACT

Improved shoe stiffener materials such as box toe blanks and counter blanks are formed of a base layer of an impregnated fabric carrying a polystyrene-type impregnant in incompletely coalesced particle form. At least one and preferably both sides of the base layer carries a polycaprolactone thermoplastic layer. The shoe stiffener material is solid and non-tacky at standard room temperature and has sufficient softness and flexibility to permit ease of use in conventional box toe and shoe back part forming apparatus. Heat is used to form a continuous thermoplastic film of the polymers in the shoe stiffener when formed into three-dimensional box toes and counters. The heat also acts to adhesively unite the stiffener with surrounding layers such as shoe uppers and shoe linings.

12 Claims, 5 Drawing Figures





INVENTOR  
BLAIR D. TRASK

BY *Wolff, Greenfield & Sacks*  
ATTORNEYS

## SHOE STIFFENER MATERIALS

## BACKGROUND OF THE INVENTION

A large variety of thermoplastic shoe stiffener materials have long been known in the shoe art for use as box toe blanks and counter blanks in conventional shoe molding and lasting procedures. A type of shoe stiffener material which has been highly successful and extensively used in recent years is described in U.S. Pat. No. 2,840,492. Such shoe stiffener materials are formed into a box toe blank or counter blank having a fibrous base impregnated with incompletely coalesced particles of polystyrene-type impregnant. The term "polystyrene-type" is used herein to mean conventional shoe stiffener polystyrene-containing thermoplastics which are preferably mixtures of styrene-butadiene copolymer and a styrene polymer wherein the ratio of total styrene to butadiene is between 75:25 and 95:5. Such shoe stiffeners as in the form of a box toe blank are used in accordance with conventional practice wherein a shoe upper and liner are sewn together, the box toe blank is softened by a liquid solvent and inserted between the liner and upper and the assembly applied to a last. The box toe blank remains pliable at least through the lasting operation. The liquid solvent acts to cause the impregnant to firmly adhere to the upper and liner while coalescing the impregnant particles to form a continuous film so that by the time the shoe is removed from the last, the liner, box toe blank and upper are integrated into a relatively rigid structure having high resistance to impact.

Such shoe stiffeners provide box toe and counter blanks which can be readily softened by application of selected solvents which are capable of adhesively integrating the upper and liner to provide a stiffened shoe structure having good impact resistance. The blanks are formed so that the plastic impregnants are incompletely coalesced and incompletely film formed in order to allow ease of handling and rapid solvent penetration.

Problems connected with the use of such shoe stiffeners include that of obtaining outstanding adhesion to liners and uppers which requires difficult to obtain ideal solvent activation conditions. Handling of solvent soaked blanks is messy and time consuming. The manufacturing time for forming the stiffeners in shoe making operations is usually long since often several hours are required for the solvent to evaporate. The timing in back part molding and lasting operations is critical since solvent activated shoe stiffeners must be molded while sufficient solvent is still present which requires juggling of solvent blends to fit particular sets of factory conditions. Moreover, use of the solvents can cause problems of toxicity and flammability normally associated with the handling of solvents.

## SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of this invention to provide a shoe stiffening material in sheet form which can be molded into three-dimensional box toes and shoe counters having good flexibility, stiffness and impact resistance with excellent adhesion to conventional shoe upper and shoe lining materials.

It is another object of this invention to provide a shoe stiffener material in accordance with the preceding object which comprises a thermoplastic impregnated fabric having at least one coating of polycaprolactone

whereby the material can be molded within standard shoe making temperature limits to form a continuous film and adhesively unite with conventional shoe upper and shoe lining materials.

Still another object of this invention is to provide a shoe stiffener material which can be activated and molded by heat without the use of liquid solvents and which is economical to manufacture and use efficiently in shoe making procedures.

According to the invention a thermoplastic shoe stiffening material in sheet form comprises a base layer of an impregnated fabric carrying a thermoplastic impregnant in the form of incompletely coalesced particles. At least one outer layer comprises polycaprolactone. The material is capable of being heat treated at a temperature of from 140°F. to 360°F and preferably 175°F to 250°F to form a continuous plastic film having adhesive properties.

Preferably the incompletely coalesced thermoplastic impregnant is of a styrene type preferably comprising a mixture of styrene-butadiene copolymer and a styrene polymer with the ratio of total styrene to butadiene being between 75:25 and 95:5. The polycaprolactone has a molding temperature between 140°F and 360°F and preferably 175°F to 250°F with a softening point of from about 140°F to 180°F. Preferably the polycaprolactone is applied to both sides of the impregnated fabric as a thin layer in a continuous film having a thickness of between 0.001 and 0.005 inch and the impregnated fabric has a thickness of from 0.020 to about 0.090 inch.

The polycaprolactone can be modified with suitable viscosity depressants which preferably do not affect the desired flexibility of the polycaprolactone. Such viscosity depressants include rosin derivatives, terpene phenolics and waxes. Conventional modifiers, fillers and the like can also be incorporated in the polycaprolactone.

In an alternate embodiment of this invention, the impregnated fabric coated on both sides with a polycaprolactone film has one of the polycaprolactone films further coated with a barrier layer. This embodiment can be used in unlined shoe manufacture where the barrier coating prevents adhesion of the polycaprolactone to lasts during formation of the shoe stiffeners into three-dimensional configurations.

In the method of using the shoe stiffeners of this invention, a shoe stiffener blank having an incompletely coalesced thermoplastic particle impregnated fabric with outer coatings of polycaprolactone, is preheated while pressed against a shoe upper and/or liner in a conventional shoe box toe of back part forming apparatus. Preferably a machine temperature of from 250°F to 350°F is used to obtain a blank temperature of 175°F to 250°F for from 5 to 20 seconds. The preheated blank is then placed in the box toe or heel seat lasting section. The blank is thus adhesively united with a shoe upper and/or lining while simultaneously forming the shoe stiffener blank into a continuous film. As soon as the laminate so formed is cooled to room temperature, a solid shoe part is obtained having the required stiffness.

It is a feature of this invention that adhesion to conventional shoe lining and shoe upper materials is extremely good and in fact far better than obtained by solvent activated materials under normal operating conditions. Shoe making operations are greatly simplified since manufacturing time is decreased by orders of

magnitude due to elimination of the time necessary for the solvent to evaporate. Critical timing in back part molding and lasting operations is not necessary since the materials of this invention are permanently remoldable at reason-able temperatures which can easily be attained by normal steaming operations. Problems of toxicity and flammability associated with handling of solvents are avoided. Firmness, i.e., the resistance to deformation of molded box toe and counter shapes, is greater for the material of this invention than with comparable solvent activated shoe stiffeners. Molded shoe counters or shoe box toes made from the material of this invention have good impact strength and high resistance to fracture. Use of polycaprolactone layers on both sides of the base fabric provides for moisture seals of the material which minimizes the softening effect of moisture if present.

While the exact mechanism that takes place during heating and molding of the shoe stiffener material of this invention is not fully understood, it is believed that the polycaprolactone acts as an adhesive to bond the shoe stiffeners to the upper and/or lining material of the shoe. In the molten state, the coating is believed to cause some activation of the polystyrene impregnant, i.e., it causes the impregnant to swell and coalesce at least partially into a continuous film. Moreover, the coating of polycaprolactone penetrates and flows into the impregnated fabric and around polystyrene particles which have not coalesced. Because polycaprolactone and polystyrene are quite compatible, it is believed that there is a dissolution of the polystyrene into the molten polycaprolactone. These actions bond the incompletely coalesced particles into a uniform continuous film. The result of molding in conventional box toe and counter apparatus is that the shoe stiffener material after molding is an essentially continuous resin film reinforced by a fabric which gives the necessary hardness and durability to the three-dimensional molded stiffeners.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The above and other objects, features and advantages of the present invention will be better understood from the following description when read in conjunction with the accompanying drawings in which:

FIG. 1 is a top plan view of a preferred embodiment of a shoe stiffener material of this invention in the form of a shoe counter;

FIG. 2 is a cross sectional view through line 2—2 thereof;

FIG. 3 is an alternate embodiment thereof in the form of a box toe blank;

FIG. 4 is a cross sectional view showing a step in the molding of the counter of FIG. 1 between a shoe upper and shoe lining; and

FIG. 5 is a cross sectional view through an alternate embodiment of a shoe stiffener material in accordance with this invention.

#### DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

With reference now to the drawings, the shoe stiffening material of this invention is illustrated in sheet form in the shape of a counter blank 10 in FIG. 1 and a box toe blank 20 in FIG. 3. The counter blanks and box toe blanks can be of any conventional shape and the shapes 10 and 20 are shown for illustrative purposes. The shoe stiffener materials will be referred to with reference to

the counter blank 10, but, it should be understood that whether in a counter blank or box toe blank shape, the makeup of the shoe stiffener material is the same.

The counter blank 10 as shown in FIG. 2 is formed of a flat fibrous base 16 impregnated with polystyrene-type incompletely coalesced particles 15 to make up a base layer 12. Both the upper and lower surfaces of the base layer 12 are coated with a thin, continuous film 11, 13 of polycaprolactone adhered to the base layer. Preferably the base layer 12 has a thickness of from 0.020 to 0.090 and each film coating 11, 13 has a thickness of from 0.001 to 0.005 inch. However, the thickness of each layer can vary greatly depending upon particular materials used and particular results desired.

The counter blank 10, because of the polycaprolactone used is solid and non-tacky at standard room temperature of 70°F and remains non-tacky allowing storage at temperatures as high as at least 138°F.

The impregnated fiber base layer 12 is a conventional shoe stiffener sheet capable of being activated by a liquid solvent in conventional box toe and counter blank apparatus. Suitable base layers are described in U.S. Pat. No. 2,840,492 and are well-known in the art. As described in that patent, the fibrous material 16 is a textile material which can be knitted, woven, felted, needle punched, non-woven or the like from fibers of cotton, felt, jute or the like. The impregnant is preferably a resinous composition which is a thermoplastic styrene-type material preferably consisting essentially of a mixture of styrene-butadiene copolymer and a styrene polymer wherein the ratio of total styrene to butadiene is not less than approximately 75:25 and does not exceed approximately 95:5 with a preferred range being between 80:20 and 90:10. The impregnant can be a styrene copolymer alone or a styrene blend alone. Styrene copolymers and blends with natural and synthetic rubbers such as butadiene or with acrylates can be used. As known in the art, such base layers when used alone as box toe or counter blanks are formed by impregnation in a conventional manner so that the fibrous base picks up from approximately 200 percent to 500 percent or more of its weight of the resinous composition (dry basis) to produce an impregnated sheet with a coating or surface of the resinous material which is incompletely coalesced and incompletely film formed. The terms "incompletely coalesced" and "incompletely film formed" are used to indicate that the resin is capable of substantial further coalescing and film forming as by solvent activation in conventional shoe molding procedures.

The impregnating composition is preferably a mixture of aqueous dispersions of the copolymer and styrene polymer containing suitable thickening agents which do not undergo bacterial decomposition and which are preferably relatively water resistant when dried out. The fabric material is passed through the aqueous dispersion and the base layer 12, then dried out in any suitable manner such as conventional oven drying or drying on textile cans at temperatures of approximately from 180°F to 280°F and preferably 180°F to 210°F. The time and temperature of drying is controlled as known in the art to avoid complete film forming and coalescing which would render the sheet too rigid for ease of handling in conventional molding.

The polystyrene thermoplastic impregnant can have suitable fillers and other compounding materials incorporated therein as known in the art.

It is conventional to use the base layer 12 as a box toe or counter blank directly as by soaking such blanks in a solvent and then molding. However, as pointed out above, several disadvantages ensue.

In the counter blank 10 of this invention, polycaprolactone film layers 11 and 13 are deposited on the upper and lower surfaces of the base layer 12 to form a bonded sheet. The formation of the film layers or coatings 11 and 13 can be carried out by conventional hot melt roller coating, extrusion and the like. Preferably the film layers 11 and 13 are formed as substantially uniform thickness layers using conventional hot melt, roller coating techniques at a temperature in the hot melt of about 360°F.

The polycaprolactone polymers of the layers 11 and 13 are known in the art to have the following structural formula:



where  $n$  preferably varies from 100 to at least 1,000. It has now been found that such polymers which are solid at room and normal storage temperatures are ideally suited for use in shoe stiffener materials to eliminate the need for solvent activation. Polycaprolactone has good compatibility with styrene-type polymers, good stiffness, flexibility and impact resistance and excellent adhesive properties to normal shoe upper and shoe lining materials. Moreover, the temperatures at which polycaprolactones become adhesive and flow are ideally suitable for shoe making procedures since softening and flow can be obtained in a temperature range which is non-destructive to shoe uppers and high enough to prevent strike through of the thermoplastic through the shoe upper and lining materials.

Preferably the polycaprolactone polymers used have weight average molecular weights of at least 25,000 with a weight average molecular weight in the range of 25,000 to 50,000 being preferred. Such polycaprolactone polymers have excellent adhesive properties and eminently suitable molding temperatures in the range of from 140°F to 360°F and preferably 175°F to 250°F.

Typical molten viscosities for useful polycaprolactone polymers obtained by Brookfield Model LVT using spindle SC-34 at 0.6 rpm (Brookfield's Thermosel equipment) are given below:

Polycaprolactone polymer weight average molecular weight 28,000

350°F.	7750 cps
375°F.	5000 cps

Polycaprolactone polymer weight average molecular weight 40,000

350°F.	66,000 cps
375°F.	31,000 cps

A preferred polycaprolactone polymer for use in this invention is available from Union Carbide Corporation of New York, N.Y. and designated PCL-700. This polymer has a weight average molecular weight of 40,000 with the viscosity noted above. Other properties of the polycaprolactone polymer are listed below and are described in Union Carbide Corporation product information sheets F-42501:

Chemical formula.....	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$
Structural formula.....	$\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-C(=O)-O-}$
$n > 100$	
$n < 3000$	
1% secant modulus, p.s.i.....	50,000
Yield stress, p.s.i.....	1,600
Tensile strength, p.s.i. (based on initial cross sectional area).....	3,000 to 4,000
Percent elongation.....	500 to 1,000
Melting point, °C.....	60
Glass transition temperature, °C.....	-60
Density, g./cc.:	
at 0° C.....	1.160
at 20° C.....	1.149
at 40° C.....	1.134
at 60° C.....	1.070
at 90° C.....	1.050
at (-30° C. to 30° C.).....	$-5.6 \times 10^{-4} \text{ g./cc./}^\circ\text{C.}$
at (+60° C. to 100° C.).....	$-6.8 \times 10^{-4} \text{ g./cc./}^\circ\text{C.}$
Moisture content, percent:	
at 50% relative humidity.....	0.07
at 100% relative humidity.....	0.43

The PCL-700 polycaprolactone polymer has a viscosity which is too high to allow application as a thin coating of from 0.001 to 0.005 inch using conventional hot melt, roller coating techniques and it is therefore extrusion coated when the film layers 11 and 13 consist of this polymer. However, extrusion of the film coatings 11 and 13 can add cost to the shoe stiffener materials of this invention. Thus, it has been found that it is possible to modify the polycaprolactone polymers used with suitable viscosity depressants and preferably viscosity depressants which do not affect flexibility and are compatible with polycaprolactone. Such viscosity depressants can be blended with the polycaprolactone in conventional blending operations such as conventional blending in a hot melt. Preferably the film layers 11 and 13 comprise at least 60 percent by weight polycaprolactone polymer. Conventional modifiers, fillers and other additives can also be incorporated in the polycaprolactone as known in the art.

Useful viscosity depressants include rosin derivatives, waxes and terpene phenolics alone or in combination with each other. When terpene phenolics are used as viscosity depressants, a modifying polymeric material is also used to prevent the terpene phenolics from brittling the polycaprolactone. Thus, such viscosity depressants do not change the flexibility of the polycaprolactone. The rosin derivatives are preferably used in amounts of from 10 to 40 percent by weight and can be resin esters including but not limited to pentaerythritol esters of hydrogenated rosin, methyl esters of hydrogenated rosin, glycerol esters of polymerized rosin and glycerol esters of hydrogenated rosin. The waxes can be natural, microcrystalline and ester waxes having melting points above the melting point of the polycaprolactone polymer and preferably above 160°F. Such waxes are preferably used in amounts of from 1 to 5 percent by weight of blends useful in this invention. The waxes act to depress viscosity and also improve blocking characteristics thus preventing counter blanks and box toe blanks from sticking to one another when stacked for shipment and storage even though environmental temperatures may be high.

The terpene phenolics when used are preferably blended with polycaprolactone with or without rosin and waxes in preferred amounts of from 10 to 40 percent by weight of the blends. The terpene phenolics act

as blocking agents as well as viscosity depressants as do the waxes. Since the terpene phenolics tend to embrittle polycaprolactone, when used, they are used in conjunction with a polymeric material such as ethylene vinyl acetate acting as a softening agent. Other acetates and vinyl materials can be used. Ethylene vinyl acetate does not appreciably affect the flexibility of blends of terpene phenolics and polycaprolactone. Such polymeric materials are preferably used in amounts of from 5 to 15 percent by weight of the blends.

The particular amount of the viscosity depressants and modifiers added to the polycaprolactone can vary depending upon the molecular weight of the polycaprolactone used and its initial viscosity. In most cases, it is preferred that the viscosity depressants and modifiers used be used in amounts of from 10 to 40 percent by weight of the blend with polycaprolactone. In all cases, the additives are compatible with polycaprolactone in that they do not significantly adversely affect the desirable properties of the polycaprolactone.

In the method of using the shoe stiffener material of this invention, as suggested in FIG. 4, a counter blank 10 is formed into a three-dimensional molded counter in a conventional shoe back part forming machine such as a United Shoe Machinery UBMA. Other conventional molding equipment such as International Shoe Machinery Corporation Model CHT with Model TA activator can be used. The counter blank 10 as shown in FIG. 4 is heated after positioning between a shoe upper layer 21 and shoe lining 22 for shaping, at conventional machine temperatures and times. For example, at 275°F cycle times are normally 12 to 20 seconds while at 350°F cycle times are normally 6 to 10 seconds. After heating, the laminated counter, shoe lining and shoe upper which are pulled down over a last as in conventional practice, are transferred to a second station and then allowed to cool. The counter 10 easily conforms to the shape of the last and is easily molded. During the molding operation, the counter blank 10 is formed into a continuous film throughout and adhesively unites to the leather upper and leather lining without strike through of the thermoplastic material to the outer surfaces of the lining 22 or upper 21. After molding, the shoe parts can be air-cooled or allowed to cool at room temperature so that a complete molded box toe structure or counter structure is rapidly formed and which maintains its shape well. This procedure avoids the long time periods ordinarily used to evaporate solvents after lasting.

FIG. 5 illustrates an alternate embodiment of this invention where the box toe blank 20 with layers 11, 12 and 13 as previously described is formed with an adherent layer 14 of a blocking film. The film 14 can for example be a film of styrene acrylonitrile applied to the lower layer 13. Thus, layer 11 can be applied to a shoe upper in a molding operation with layer 14 directly contacting the last. The layer 14 provides a barrier to prevent adhesive attachment of the blank to the last during the lasting operation while allowing adhesive attachment to the shoe upper.

In most cases, it is preferred to use the shoe blanks of this invention with dual coatings 11 and 13 as described in laminated constructions between a lining and shoe upper. Use of dual coating assures continuous film formation of the molded blank. However, in some cases, only one coating 11 or 13 need be used.

The shoe counter blanks 10 and box toe blanks 20 are compatible with a wide variety of conventional shoe uppers and linings. For example, the shoe upper can be leather, cloth, or other materials including synthetic polymeric materials such as poromeric shoe upper materials, polyvinyl chloride coated fabrics, or polyurethane coated fabrics. The shoe linings can be conventional sheet or textile materials of cotton, jute, felt, leather, synthetic polymeric materials such as poromeric materials, and the like. In all cases, the adhesive properties of polycaprolactone are outstanding.

Illustrative examples for preparing and using the shoe stiffener materials in accordance with the present invention are given below:

#### EXAMPLE 1

An aqueous dispersion of 88.5 parts of a 60-40 styrene-butadiene copolymer (Polyco 2415, a Borden Chemical Company product) is mixed with 144 parts an aqueous dispersion of polystyrene (Polyco 220NS, a Borden Chemical Company product) to produce a latex mixture having a total solids content of about 47 ¾ percent and a total styrene to butadiene ratio of about 83/17. A 28 percent ammonium hydroxide solution is then added in an amount sufficient to produce a pH of 10 to 11, followed by gentle heating to a temperature between 120° and 150°F, after which 1 percent thickening agent (Lytron 820, a styrene-maleic anhydride copolymer having an average molecular weight of 20,000 and an acid number of 180, a Monsanto Chemical Co. product), based on the weight of resin, is added and the mixture is stirred until a uniform dispersion is produced. The mixture is then cooled to room temperature (70°-90°F) and then run into the impregnating apparatus.

A double nap flannel, 4 ½ ounce — 3/3 double nap, is then run through the treating composition, passed through squeeze rolls or between doctor blades to remove the excess, and dried at a temperature of 180° to 210°F, the pick-up of latex solids being 260 percent of the fabric base.

#### EXAMPLE 2

The same procedure as set forth in Example 1 was followed, except that 85 parts of the styrene-butadiene copolymer of 70-30 ratio (Polyco 2410, a Borden Chemical Company product), 126 parts of the polystyrene and 0.67 percent of the thickener were used to produce a 47.4 percent dispersion having a total styrene to butadiene ratio of 87:13 and the pick-up of latex solid was 250 percent of the fabric base.

#### EXAMPLE 3

A base layer as formed in Example 1 is coated with a uniform continuous film of polycaprolactone (PCL-700) on each side with the film having a uniform thickness of 0.002 inches on each side of the base layer. The coating film is applied by conventional extrusion coating at 225°F and line speeds of 20 to 70 feet per minute and are allowed to cool to room temperature. The polycaprolactone film has a molten viscosity of 31,000 cps at 375°F.

#### EXAMPLE 4

Example 3 is repeated using the base layer formed in Example 2 rather than that formed in Example 1 and varying the extrusion conditions. Extrusion was carried



out at 200°F at line speeds of from 10 to 40 feet per minute. Both sides of the base layer are coated with a continuous film having uniform thickness of 0.004 inch.

#### EXAMPLE 5

The base layer formed in Example 1 is coated with a polycaprolactone mixture on both sides with each film having a thickness of 0.0035 inch. A coating mixture is formed by mixing together in a hot melt at 360°F, 65 percent by weight polycaprolactone (PCL-700), 21 percent by weight terpene phenolic resin (SP-560, a Schenectady Chemical, Inc., of Schenectady, New York product) having a melting point, (ball and ring ASTM E-28) of 150°C, an acid number of 65 and a specific gravity at 25°C of 1.10 with a viscosity of (60 percent in toluol) 130 cps, 10 percent by weight 82-18 ethylene vinyl acetate with inherent viscosity of 0.48 at 0.25 grams per 100 ml toluene (Elvax 410, an E. I. DuPont de Nemours Co., Inc. product) and 4 percent by weight microcrystalline wax (Mobil Wax 2305, a Mobil Oil Corporation product) having a melting point, ASTM, of 178°F and a needle penetration ASTM at 77°F of 25/30 with a viscosity of 70-85 at 210°F, SUS. The coating is applied by conventional hot melt roller coating at 360°F using a line speed of the base layer of 20 to 120 feet per minute. The coating formed has a viscosity of 17,000 cps at 375°F.

#### EXAMPLE 6

Example 5 is repeated; however, the base layer used is that formed in Example 2. The terpene phenolic used is LTP-135, a product of Pennsylvania Industrial Chemical Corporation having a softening point (ring and ball) of 135 with a specific gravity of 1.03 and a 0 acid number. The resultant film coatings 11 and 13 have a molten viscosity of about 16,500 cps at 375°F.

#### EXAMPLE 7

Example 6 is repeated except that the coating hot melt is substituted with the following mixture: 65 percent by weight polycaprolactone (PCL-700), 21 percent by weight terpene phenolic (SP-560), 10 percent ethylene vinyl acetate (Elvax 410, a DuPont de Nemours & Co., Inc. product) and 4 percent by weight synthetic wax (Ross Wax 160, a Frank B. Ross Co. of Jersey City, N.J. product) which is an N, N-(dialkyl-4,4' diaminodephenylmethane). The coatings formed each have a thickness of 0.0035 inch and a molten viscosity of about 17,000 cps at 375°F.

#### EXAMPLE 8

Example 7 is repeated except that the coating hot melt is substituted with the following mixture: 65 percent polycaprolactone (PCL-700), 21 percent by weight of a glycerol ester of polymerized rosin (Poly-Pale ester 10, a product of Hercules Powder Co. of Wilmington, Del.), 10 percent by weight ethylene vinyl acetate (Elvax 410), and 4 percent by weight microcrystalline wax (Mobil Wax 2305). The coatings have a viscosity of 16,000 cps at 375°F.

#### EXAMPLE 9

Example 6 is repeated except that the following mixture is used for the coating hot melt: 72 percent by weight polycaprolactone (PCL-700), 25 percent by weight glycerol ester of polymerized rosin (Poly-Pale

ester 10), and 3 percent by weight microcrystalline wax (Mobil Wax 2305). The film coatings 11 and 13 formed have a molten viscosity of 15,000 cps at 375°F.

#### EXAMPLE 10

Example 6 is repeated; however, the coating hot melt mixture is substituted with the following mixture: 72 percent by weight polycaprolactone (PCL-700), 25 percent by weight of a maleic modified pentaerythritol ester of rosin (Pentalyn G, a Hercules Powder Co. product) and 3 percent by weight microcrystalline wax (Mobil Wax 2305). The film coatings formed on either side of the base layer have a molten viscosity of 15,500 cps at 375°F.

#### EXAMPLE 11

Example 6 is repeated; however, the hot melt coating mixture is substituted with the following mixture: 72 percent by weight polycaprolactone (PCL-700), 25 percent by weight of a glycerol ester of hydrogenated rosin (Stabelyte Ester-10, a Hercules Powder Co. product) and 3 percent by weight microcrystalline wax (Mobil Wax 2305). The coating composition has a molten viscosity of about 14,500 cps at 375°F. The molten viscosities of the coatings of this invention are determined with the Brookfield technique described above with relation to PCL-700.

#### EXAMPLE 12

The shoe stiffener material produced in Example 11 is used. A counter in the sheet form 10 shown in FIG. 1 is cut from the shoe stiffener material of Example 11. The sheet counter 10 is then positioned in contact with a calfskin shoe upper sheet and a leather shoe liner after which the assembly is pulled down over a wooden last with the sheets urged into pressing contact, and processed in a United Shoe Machinery UBMA back part forming machine using a machine temperature of 275°F and a machine time of 15 seconds. The resultant stiffened shoe part shows good adhesive lamination of the three layers with good bond strength, and excellent shape retention properties. When any of the shoe stiffener materials of Examples 3-10 are used in this process, similar results are obtained. Variations in temperature and times of from 275°F to 350°F and 6 to 20 seconds and higher give desirable results. The specific time and temperature varies depending upon the specific materials, thicknesses and the like as known in the art.

While specific embodiments of this invention have been shown and described, it should be understood that many variations are possible. In all cases, it is important that the layers 11 and 13 be formed of polycaprolactone having desirable adhesive properties and capable of forming three-dimensional molded configurations with desired stiffness and ease of handling without the use of conventional liquid solvents. The polycaprolactone in all cases functions as an adhesive and forms a continuous film of the shoe stiffener material. Preferably the polycaprolactone polymer or blend of this polymer with suitable modifiers has a molten viscosity (Brookfield technique as described above) of at least 7,000 centipoise (CPS). When the viscosity is below 7,000 cps, adhesive properties are adversely affected and strike through problems can occur.

What is claimed is:

1. A thermoplastic shoe stiffener sheet comprising,

a base layer of an impregnated fabric carrying an incompletely coalesced thermoplastic polymer impregnant and having first and second outer surfaces,

an outer layer adhered to a surface of said base layer and consisting essentially of polycaprolactone.

2. A thermoplastic shoe stiffener sheet in accordance with claim 1 and further comprising a second outer layer adhered to a second surface of said base layer and consisting essentially of polycaprolactone.

3. A thermoplastic shoe stiffener sheet in accordance with claim 2 wherein said sheet is capable of being treated with heat at a temperature of from 140°F to 360°F to activate said sheet to form a continuous film thereof and render it adhesive.

4. A thermoplastic shoe stiffener sheet in accordance with claim 3 wherein said thermoplastic polymer impregnant comprises polystyrene.

5. A thermoplastic shoe stiffener sheet in accordance with claim 4 wherein said thermoplastic polymer impregnant consists essentially of a mixture of styrene-butadiene copolymer and a styrene polymer wherein the ratio of total styrene to butadiene is not less than 75:25 and does not exceed 95:5.

6. A thermoplastic shoe stiffener sheet in accordance with claim 5 wherein said thermoplastic polymer impregnant and said fabric are in the ratio of at least 2:1 by weight and said polycaprolactone has a molten viscosity of at least 7,000 cps at 350°F.

7. A thermoplastic shoe stiffener sheet in accordance with claim 5 wherein said polycaprolactone has a weight average molecular weight of from 25,000 to 50,000.

8. A thermoplastic shoe stiffener sheet in accordance with claim 7 wherein said polycaprolactone of said first and second outer layers is blended with from 10 to 40 percent by weight of a viscosity depressant selected from the group consisting of rosin derivatives, terpene

phenolics and waxes.

9. A thermoplastic shoe stiffener sheet in accordance with claim 8 wherein said viscosity depressant is a terpene phenolic in an amount of from 10 to 40 percent by weight, and from 5 to 15 percent by weight of a compatible polymeric material selected from polymeric acetates and vinyl materials is uniformly incorporated in said polycaprolactone to prevent embrittlement by said terpene phenolic.

10. A thermoplastic shoe stiffener sheet in accordance with claim 4 wherein said base layer has a thickness of from 0.020 to 0.090 inch and said first and second outer layers each have a thickness of from 0.001 to 0.005 inch.

11. A thermoplastic shoe stiffener sheet in accordance with claim 1 wherein said thermoplastic polymer impregnant consists essentially of a mixture of styrene-butadiene copolymer and a styrene polymer wherein the ratio of total styrene to butadiene is not less than 75:25 and does not exceed 95:5, and said sheet is capable of being treated with heat at a temperature of from 140°F to 360°F to activate said sheet to form a continuous film thereof and render it adhesive.

12. A method of forming a shoe stiffening sheet for use as shoe counter blanks and shoe box toe blanks, said method comprising, impregnating a fibrous material with an aqueous dispersion of a mixture of a styrene-butadiene copolymer and a styrene polymer wherein the ratio of total styrene to butadiene is between 75:25 and 95:5 to form an impregnated base layer, drying said base layer without causing complete coalescence of the polymers, and applying an adherent film coating consisting essentially of polycaprolactone on outer surfaces of said base layer.

\* \* \* \* \*

40

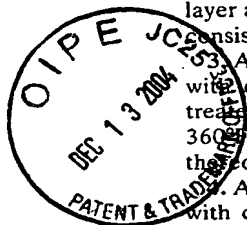
45

50

55

60

65



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

"THIS PAGE BLANK" "1970"